



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
CONFÉDÉRATION SUISSE  
CONFEDERAZIONE SVIZZERA

REC'D 12 APR 2000	
WIPO	FOI

EP00/01967

091-937001

(4)

### Bescheinigung

Die beiliegenden Akten stimmen mit den ursprünglichen technischen Unterlagen des auf der nächsten Seite bezeichneten Patentgesuches für die Schweiz und Liechtenstein überein. Die Schweiz und das Fürstentum Liechtenstein bilden ein einheitliches Schutzgebiet. Der Schutz kann deshalb nur für beide Länder gemeinsam beantragt werden.

### Attestation

Les documents ci-joints sont conformes aux pièces techniques originales de la demande de brevet pour la Suisse et le Liechtenstein spécifiée à la page suivante. La Suisse et la Principauté de Liechtenstein constituent un territoire unitaire de protection. La protection ne peut donc être revendiquée que pour l'ensemble des deux Etats.

### Attestazione

Gli uniti documenti sono conformi agli atti tecnici originali della domanda di brevetto per la Svizzera e il Liechtenstein specificata nella pagina seguente. La Svizzera e il Principato di Liechtenstein formano un unico territorio di protezione. La protezione può dunque essere rivendicata solamente per l'insieme dei due Stati.

Bern, | - 5. Jan. 2000

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

Eidgenössisches Institut für Geistiges Eigentum  
Institut Fédéral de la Propriété Intellectuelle  
Istituto Federale della Proprietà Intellettuale

Patentverfahren  
Administration des brevets  
Amministrazione dei brevetti

*Rolf Hofstetter*  
Rolf Hofstetter



**Patentgesuch Nr. 1999 0529/99**

HINTERLEGUNGSBESCHEINIGUNG (Art. 46 Abs. 5 PatV)

Das Eidgenössische Institut für Geistiges Eigentum bescheinigt den Eingang des unten näher bezeichneten schweizerischen Patentgesuches.

Titel:

Mattierungsmittel für thermisch härtbare Systeme.

Patentbewerber:

Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.  
Klybeckstrasse 141  
4057 Basel

Anmeldedatum: 19.03.1999

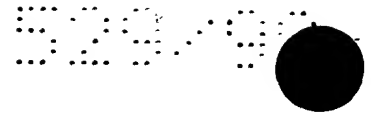
Voraussichtliche Klassen: C08K, C09D



Mattierungsmittel für thermisch härtbare Systeme.

Die vorliegende Erfindung betrifft Mattierungsmittel für thermisch härtbare Systeme, insbesondere Lacke, vorzugsweise Pulverlacke. Thermisch härtbare Systeme im Sinne der vorliegenden Erfindung sind beispielsweise Systeme, welche mindestens ein carboxylhaltiges Polymer, beispielsweise einen carboxylterminierten Polyester und/oder ein carboxylhaltiges Acrylat- und/oder Methacrylatpolymer, als Bindemittel, sowie mindestens eine Epoxidgruppen enthaltende Verbindung oder ein Gemisch einer Epoxidgruppen enthaltenden Verbindung und einer Hydroxyalkylamidverbindung als Härter bzw. Vernetzungsmittel und gegebenenfalls einen Beschleuniger für die Vernetzungsreaktion des Härters mit dem carboxylhaltigen Polymeren sowie an sich übliche weitere Additive enthalten.

Mattierungsmittel für thermisch härtbare Systeme, wie zum Beispiel für Pulverlacke, sind bereits bekannt. Sie bestehen im allgemeinen aus einem natürlichen oder synthetischen Wachs, wie beispielsweise Carnaubawachs, Schellackwachs oder Paraffinwachs. Zusammen mit solchen Wachsen können weiterhin Metallsalze und/oder Metallkomplexe organischer Verbindungen, vorzugsweise von Magnesium, Kalzium, Aluminium oder Zink verwendet werden, wobei bevorzugt Zink-2-Benzthiazolthiolat (Zink-Mercaptobenzthiazol) eingesetzt wird. Solche Mattierungsmittel sind z.B. in der EP 0 165 207 beschrieben. Mit einem derartigen Mattierungsmittel, welches beispielsweise etwa 10-15% Zink-2-Benzthiazolthiolat und etwa 90-85% Polyethylenwachs enthält, kann der Glanz von Pulverlacken, welche Polyester und Epoxidharz auf der eingangs erwähnten Basis enthalten, je nach Zuschlagsmenge bis zu einem Index von 30-100 ohne Beeinträchtigung der mechanischen Eigenschaften reduziert werden. Enthält hierbei allerdings die Härter- bzw. Vernetzungsmittelkomponente eine monomere Glycidylesterverbindung, die im Durchschnitt weniger als 3 Glycidylestergruppen pro Molekül aufweist, so kann der Glanz nur bis zu einem Index von 70-100 ohne Beeinträchtigung der mechanischen Eigenschaften reduziert werden. Tiefere Glanzwerte werden bei Zugabe höherer Mengen des Mattierungsmittels zwar erreicht, jedoch werden die mechanischen Eigenschaften des Pulverlacks dadurch negativ beeinflusst. Zusätzlich erhält man auch die nachteiligen Effekte grosser Wachsmengen. Die



Verwendung wachshaltiger Mattierungsmittel in höheren Konzentrationen ist in den meisten Fällen nicht erwünscht, da in der Regel Oberflächen mit einem unerwünschten Schleiereffekt erhalten werden. Überdies ist die Verwendung mattierender Wachse in der Regel auf helle Farben beschränkt. Die Anwesenheit von Wachs auf der Oberfläche verursacht zusätzlich Adhäsionsprobleme (z.B. bei Fensterrahmen), da weiteres Material auf der Lackschicht nicht genügend klebt und diese daher nicht weiter beschichtet werden kann. Insbesondere ist die Wirkung der herkömmlichen Mattierungsmittel bei wetterfesten Pulverlacken für Aussenanwendungen, welche beispielsweise eine saure Polyesterkomponente als Bindemittel und eine Mischung aus Therephthalsäurediglycidylester (DGT) und Trimellitsäuretriglycidylester (TML) als Härtingsystem enthalten, bezüglich Glanzreduktion und der mechanischen Eigenschaften nicht zufriedenstellend.

Nun wurde überraschenderweise gefunden, dass auf die Verwendung von Wachsen zur Mattierung von gehärtetem Material, wie Lacken, weitgehend oder gänzlich verzichtet werden kann, wenn die erwähnten an sich bekannten mattierend wirkenden Metallsalze und/oder Metallkomplexe (Komponente a) zusammen mit einem Polymerisationsprodukt, vorzugsweise eines Molekulargewichts grösser als 2000 ( $M_w$  = Gewichtsmittel; GPC, mit Polystyroleichung; Komponente b) verwendet werden, wobei die Monomere, auf denen das Polymerisationsprodukt basiert, Epoxidgruppen enthaltende Monomere umfassen, der Epoxidgehalt des genannten Polymerisationsprodukts 1 bis 8 Äquivalente Epoxidgruppen pro Kilogramm beträgt, und insgesamt das Verhältnis der Epoxidäquivalente der Komponente (b) zu Metall-äquivalenten der Komponente (a) mindestens 3,5 beträgt.

Das erfindungsgemässe Mattierungsmittel ermöglicht insbesondere die Glanzreduktion von Pulverlacken auf Polyesterbasis, welche Triglycidylisocyanurat oder Epoxidhärter, welche von aromatischen Dicarbonsäuren und/oder Tricarbonsäuren abgeleitet sind, enthalten. Dabei werden, unabhängig von der Zuschlagsmenge des Mattierungsmittels, Pulverlacke mit guten mechanischen Eigenschaften erhalten. Zunehmende Mengen des Mattierungsmittels bewirken keinen Verlust der mechanischen Eigenschaften. Ein erfindungsgemässes Mattierungsmittel muss zudem kein Wachs oder im Vergleich zu bekannten wachshaltigen

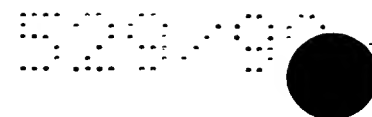
Mattierungsmitteln eine wesentlich reduzierte Menge Wachs enthalten, wobei eine bessere Mattierungseffizienz trotz reduziertem Wachsanteil erhalten wird. In diesem Sinne betrifft die vorliegende Erfindung ein Mattierungsmittel in Form einer festen mattierend wirkenden Mischung für die Herstellung von matten Pulverlackoberflächen, wie dies im weiteren beschrieben ist.

Die vorliegende Erfindung ist in den Ansprüchen definiert. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung ein Mattierungsmittel für thermisch härtbare Systeme, insbesondere für Pulverlacke, das dadurch gekennzeichnet ist, dass das Mattierungsmittel mindestens die folgenden Bestandteile enthält:

- (a) ein Metallsalz oder einen Metallkomplex einer organischen Verbindung, wobei das Metall aus der Gruppe Magnesium, Kalzium, Strontium, Barium, Zink, Aluminium, Zinn und Antimon ausgewählt ist, sowie
- (b) ein Polymerisationsprodukt von Monomeren, wobei die Monomere Epoxidgruppen enthaltende Monomere umfassen und der Epoxidgehalt des Polymerisationsprodukts 1 bis 8 Äquivalente Epoxidgruppen pro Kilogramm beträgt, und insgesamt das Verhältnis der Epoxidäquivalente der Komponente (b) zu Metall-äquivalenten der Komponente (a) mindestens 3,5 beträgt.

Die vorliegende Erfindung betrifft im weiteren die Verwendung des erfindungsgemässen Mattierungsmittels in thermisch härtbaren Systemen, insbesondere in Lacken, vorzugsweise in Pulverlacken.

Die vorliegende Erfindung betrifft insbesondere die Verwendung des erfindungsgemässen Mattierungsmittels in Pulverlacken, welche mindestens ein carboxylhaltiges Polymer, vorzugsweise einen carboxylterminierten Polyester oder ein carboxylhaltiges (Meth)acrylatpolymer, als Bindemittel sowie mindestens eine Epoxidgruppen enthaltende Verbindung oder ein Gemisch einer Epoxidgruppen enthaltenden Verbindung und einer Hydroxyalkylamidverbindung als Härter bzw. Vernetzungsmittel und gegebenenfalls einen Beschleuniger für die Vernetzungsreaktion des Härters mit dem carboxylhaltigen Polymeren sowie an sich übliche weitere Additive enthalten, sowie gehärtetes Material, z. B. eine



Pulverlackbeschichtung, das in Gegenwart eines erfindungsgemässen Mattierungsmittels gehärtet wurde.

Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin entsprechende thermisch härtbare Systeme, bzw. thermisch härtbare Zusammensetzungen, insbesondere Lacke, vorzugsweise Pulverlacke, welche ein erfindungsgemässes Mattierungsmittel enthalten.

Als Metallsalze und Metallkomplexe einer organischen Verbindung, das heisst als Bestandteil der Komponente (a), kommen vorzugsweise Salze und Komplexe von Magnesium, Kalzium, Aluminium oder Zink, vorzugsweise von Zink, in Frage. Besonders bevorzugt ist das Metall hierbei zweiwertig oder mehr als zweiwertig, z. B. zwei- bis fünfwertig.

Den organischen Teil dieser Metallsalze und Metallkomplexe bilden vorzugsweise ( $C_6-C_{12}$ )-Carbonsäuren, insbesondere Mono- und Dicarbonsäuren, oder Derivate solcher Säuren, vorzugsweise ( $C_6-C_{22}$ )-Monocarbonsäuren oder Derivate solche Säuren, ( $C_6-C_{13}$ )-Alkyl-Phenole oder ( $C_6-C_{13}$ )-Alkyl-Naphthole, wobei der Ausdruck ( $C_6-C_{13}$ )-Alkyl auf die Summe der Kohlenstoffatome mehrerer Alkylsubstituenten hinweisen kann, ( $C_5-C_{12}$ )-1,3-Diketone sowie schwefelhaltige organische Reste. Bevorzugt sind schwefelhaltige organische Reste.

Bei den Monocarbonsäuren handelt es sich vorzugsweise um natürliche Fettsäuren, die gesättigt, einfach oder mehrfach ungesättigt und/oder substituiert sein können. Als gesättigte Fettsäuren kommen beispielsweise Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure und insbesondere Stearinsäure in Frage. Als ungesättigte Säuren kommen z.B. Palmitoleinsäure (9-Hexadecensäure), Oelsäure (9-Octadecensäure), Linolsäure (9,12-Octadecadiensäure) und Linolensäure (9,12,15-Octadecatriensäure) in Frage. Substituierte Fettsäuren können durch Alkyl-, Cycloalkyl-, Hydroxy- und Ketogruppen substituiert sein.

Als Fettsäurederivate eignen sich z.B. Dimere und Oligomere, insbesondere von ungesättigten Fettsäuren, d.h. Verbindungen, welche zwei oder mehr Carboxylgruppen pro Molekül enthalten.



Die (C<sub>6</sub>-C<sub>13</sub>)-Alkyl-Phenole und (C<sub>6</sub>-C<sub>13</sub>)-Alkyl- Naphthole können im Ring z.B. durch eine oder mehrere (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkylgruppen, durch eine oder mehrere fluoriierte (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkylgruppen, durch ein oder mehrere Halogenatome oder durch eine oder mehrere Nitrogruppen substituiert sein. Als (C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>)-1,3-Diketon kann beispielsweise Acetylaceton verwendet werden.

Als schwefelhaltige Verbindungen sind Thiole, Thiophenole, Disulfide und Derivate von Thioharnstoff bzw. von Thiocarbaminsäure bevorzugt. Beispiele für schwefelhaltige Verbindungen sind N,N-Dimethyldithiocarbaminsäure, Bis(N,N-dimethylthiocarbamoyl)disulfid, Dibenzyldisulfid, N,N'-Diisopropylthioharnstoff, 2-Benzthiazolyl-N,N-diethylthiocarbamoylsulfid, 2-Benzthiazolthiol (2-Mercaptobenzthiazol), tert.-Dodecylmercaptan (Gemisch aus 2,4,4,6,6-Pentamethylheptan-thiol und 2,2,4,6,6-Pentamethylheptan-thiol) und Pentachlorthiophenol.

Bevorzugte Metallverbindungen der Komponente (a) sind Aluminium- oder Magnesiumstearat, Aluminium- oder Zink-Acetylacetonat, Zink-Methacrylat oder Zink-Arachinat, Zink-Pentachlorthiophenolat oder Zink-2-Benzthiazolthiolat (Zink-Mercaptobenzthiazol). Besonders bevorzugt ist Zink-2-Benzthiazolthiolat.

Polymerisationsprodukte der Komponente (b) sind insbesondere Glycidyl(meth)acrylat-homopolymere und Glycidyl(meth)acrylatcopolymere, gegebenenfalls mit unterschiedlichen Molekülmassen und/oder auf Basis unterschiedlicher Comonomeren, oder ein Gemisch solcher Verbindungen. Verschiedene derartige Polymere und Copolymere sind bereits bekannt und z.B. in EP 0 480 120, EP 0 551 064, US 5,648,117, US 4,051,194, US 4,499,239 beschrieben. Beispiele solcher Polymere sind unter anderem die Almatex Serie von Mitsui Toatsu Chemical Inc. (Almatex PD 6100, PD 6200, PD 6300, PD 7110, PD 7210, PD 7310, PD 7690), die Fine-Clad Serie von Reichold Chemicals Inc. (Fine-Clad A-257, A-254, A-253, A-249-A, A-244-A, A-229-30-A) oder Finedic A-229 und Finedic A-244 von Dainippon Ink and Chemicals Inc. Bevorzugt umfasst die Komponente (b) eines oder mehrere Glycidylestergruppen und gegebenenfalls Glycidylethergruppen enthaltende



Polymere mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht ( $M_w$  = Gewichtsmittel aus GPC-Messung mit Polystyroleichung) von 1000 bis 30000, insbesondere Polyglycidylesterpolymere und -copolymere, wie Polyglycidyl(meth)acrylatpolymere, Polyglycidyl(meth)acrylatcopolymere mit Vinyl- und/oder weiteren (Meth)acrylsäurederivaten als Comonomere. Insbesondere bevorzugt sind Polyglycidyl(meth)acrylatpolymere oder Polyglycidyl(meth)acrylat-copolymere mit durchschnittlichen Molekulargewichten ( $M_w$ ) im Bereich von 1000 bis 30000, vorzugsweise von 2000 bis 15000, z. B. von 5000 bis 12000. Dabei können auch zwei oder mehrere verschiedenen glycidylhaltige Polymere und/oder Copolymere wie die oben genannten zusammen verwendet werden.

Epoxidgruppen enthaltende Verbindungen der Komponente (b) sind analogerweise zu den oben genannten Glycidylverbindungen auch die entsprechenden  $\beta$ -Methylglycidylverbindungen, wie beispielsweise  $\beta$ -Methylglycidyl(meth)acrylathomo- und -copolymere mit unterschiedlichen Molekülmassen und auf Basis unterschiedlicher Comonomeren. Solche  $\beta$ -Methylglycidyl(meth)acrylatverbindungen sind an sich bekannt und beispielsweise im US-Patent 4,051,194 oder im US-Patent 3,989,767 beschrieben.

Erfindungsgemäss haben die Polymere der Komponente (b) ein relativ niedriges durchschnittliches Molekulargewicht, so dass deren Schmelzviskositäten in einem Bereich liegen, der für die Pulverlackanwendung geeignet ist. Im Normalfall heisst das, dass die durchschnittlichen Molekulargewichte ( $M_w$ ) vorzugsweise im Bereich von 1000 bis 30000, insbesondere von 2000 bis 15000 liegen, z. B. im Bereich von 5000 bis 12000. Dabei liegt die Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ; bestimmt mit DSC bei einer Heizrate von 5°C/min) vorzugsweise im Bereich von 20°C bis 120°C, insbesondere von 40°C bis 100°C. Die Einstellung der gewünschten durchschnittlichen Molgewichte kann durch die in der Polymerchemie üblichen Methoden erreicht werden, beispielsweise durch Variation der Initiatormenge, Variation der Polymerisationstemperatur oder durch Zugabe von Polymerisationsreglern bzw. Kettenübertragungsmitteln. Zur Herstellung sind die üblichen Methoden der Polymerchemie geeignet, wie z.B. eine Polymerisation in Lösung, gegebenenfalls gefolgt von einer Fällung, eine Fällungspolymerisation, eine Polymerisation in Substanz

bei erhöhter Temperatur, eine Suspensionspolymerisation oder Emulsionspolymerisation mit anschliessender Isolierung des festen Polymerisationsprodukts, beispielsweise durch Sprühtrocknung oder Koagulation.

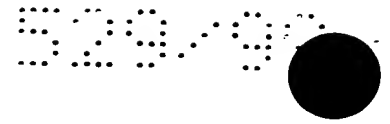
Polyglycidylester und -ether können auch mittels Umsetzung von Alkylepihalohydrinen mit Polycarbonsäuren oder Polyolen, wie z.B. in EP 0 750 025 oder US 5,844,048 beschrieben, oder mittels bekannter Graftingreaktionen gemäss CA 1,290,482, J. of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 37, 105-112 (1999) oder J. of Applied Polymer Science, Vol. 67, 1957-1963, 1998, hergestellt werden.

Das erfindungsgemässe Mattierungsmittel kann gegebenenfalls zusätzlich  
(c) ein natürliches oder synthetisches Wachs oder eine wachsartige Substanz enthalten.

Wachse und wachsartige Substanzen, wie sie gegebenenfalls als zusätzliche Komponente (c) der erfindungsgemässen Mattierungsmittel zum Einsatz kommen können, sind ebenfalls an sich bekannt. Es kann sich hierbei z. B. um Wachse und/oder wachsartige Substanzen natürlichen, wie z. B. pflanzlichen, tierischen oder mineralischen Ursprungs oder um Wachse und wachsartige Substanzen synthetischen Ursprungs handeln. Die Wachse und wachsartigen Substanzen haben vorzugsweise einen Schmelzpunkt von mindestens 50°C, insbesondere von mindestens 80°C.

Natürliche Wachse sind beispielsweise Montanwachs, Carnaubawachs, Bienenwachs, Schellackwachs, Paraffinwachs, Ceresin oder Japanwachs.

Synthetische Wachse sind vorzugsweise Reaktionsprodukte von langkettigen ( $C_{14}$ - $C_{36}$ )-Alkoholen, vorzugsweise von ( $C_{16}$ - $C_{22}$ )-Alkoholen, wie z.B. Umsetzungsprodukte von Cetylalkohol und/oder Palmitylalkohol, mit Säuren, wie Stearinsäure, Palmitinsäure und/oder Myristinsäure, ferner Glyceride, Glykolester oder Polyethylenglykolester von Fettsäuren, wie z.B. von Stearinsäure, synthetisches Bienenwachs, aliphatische Aminwachse, erhalten z.B. durch Reaktion von hydriertem Rizinusöl mit Monoethanolamin, sowie hochmolekulare



aliphatische Amide. Besonders bevorzugt sind Polyamidwachse, fluorierte Polyolefinwachse, Fettsäureesterwachse, Bienenwachs und insbesondere unsubstituierte Polyolefinwachse.

Das Verhältnis der Epoxidäquivalente der Komponente (b) zu den Metalläquivalenten der Komponente (a) liegt vorzugsweise im Bereich von 3,5 bis 30, besonders bevorzugt im Bereich von 4 bis 20.

Verwendet man die Komponente (c), so beträgt ihr Gewichtsanteil vorzugsweise 5, insbesondere 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Summe der Komponenten (a), (b) und (c). Ein Zusatz der Wachskomponente (c) hat hierbei im allgemeinen den überraschenden zusätzlichen Effekt, dass das mattierte Material im ausgehärteten Zustand noch bessere mechanische Eigenschaften zeigt, als wenn man kein Wachs zugesetzt hätte.

Die erfindungsgemässen Mattierungsmittel können ausserdem weitere übliche Zusatzstoffe in den für die jeweilige Anwendung üblichen Mengen enthalten, vorzugsweise Füllstoffe, Lichtschutzmittel, Farbstoffe, Pigmente, Entgasungsmittel, Haftmittel, Thixotropiermittel und Verlaufsmittel.

Die beschriebenen, erfindungsgemässen Mattierungsmittel finden Verwendung in thermisch härtbaren Systemen bzw. Zusammensetzungen, insbesondere in Lacken, vorzugsweise in Pulverlacken, welche mindestens ein carboxylhaltiges Polymer, insbesondere einen carboxylterminierten Polyester und/oder ein carboxylhaltiges Acrylharz als Bindemittel, sowie eine oder mehrere Epoxidgruppen enthaltende Verbindung oder ein Gemisch einer Epoxidgruppen enthaltenden Verbindung und einer Hydroxyalkylamidverbindung als Härter bzw. Vernetzungsmittel und gegebenenfalls einen Beschleuniger (Katalysator) für die Beschleunigung der Vernetzungsreaktion enthalten, wie dies bereits oben beschrieben ist.

Für die Verwendung des erfindungsgemässen Mattierungsmittels können deren Komponenten (a) und (b) sowie die gegebenenfalls zusätzlich anwesende Komponente (c), vermischt oder unvermischt, dem härtbaren System bzw. der härtbaren Zusammensetzung zugegeben werden. Die in dieser Weise erhaltene Mischung kann dann unter üblichen

Bedingungen zur fertigen mattierten Mischung, beispielsweise zum Pulverlack, verarbeitet werden. Es ist aber auch möglich, die Komponenten (a) und (b), gegebenenfalls zusammen mit der Komponente (c), zunächst separat zu einem homogenen Mattierungsgemisch zu verarbeiten, beispielsweise indem man sie zusammen auf eine Temperatur von vorzugsweise maximal 120°C, insbesondere von 80 bis 100°C, erwärmt und aufschmilzt, beispielsweise in einem Extruder oder in einem Rührkessel, und das erhaltene homogene Gemisch (Extrudat) zerkleinert, vorzugsweise bis zu einer mittleren Korngrößenverteilung im Bereich von 0,015 µm bis 1000 µm, insbesondere von 5 µm bis 500 µm. Ebenso ist es auch möglich, jede der drei Komponenten (a), (b) oder (c) separat der härtbaren Formulierung zuzugeben und die verbleibenden Komponenten separat zusammen zu verarbeiten.

Bei der Entwicklung eines erfindungsgemäss mattierten härtbaren (Lack-)Systems, das bezüglich seiner Zusammensetzung optimiert ist, geht man zweckmässig so vor, dass man das härtbare System zunächst ohne Zusatz des erfindungsgemässen Mattierungsmittels, optimiert. Zu dem optimierten System kann man danach das erfindungsgemässe Mattierungsmittel zusetzen. Nach der Härtung erhält man derart ein gehärtetes System, z.B. in Form einer dünnen Schicht mit mattierter Oberfläche, bei dem die übrigen physikalischen oder mechanischen Eigenschaften des gehärteten Systems nicht oder nur geringfügig beeinflusst werden.

Das erfindungsgemässe Mattierungsmittel setzt man vorzugsweise in einer Menge von bis zu 20 Gew.-%, vorzugsweise in einer Menge von 1 bis 10 Gew.-% zu, berechnet auf das Gesamtgewicht von Bindemitteln und Härter in der härtbaren Zusammensetzung. In diese Berechnung werden die Komponenten (a), (b) und (c) des Mattierungsmittels einbezogen, jedoch nicht die allfällig verwendeten Additive, wie z. B. Pigmente etc.

Als Bindermittel für erfindungsgemässe thermisch härtbare Systeme geeignete, Carboxylgruppen enthaltende Polyesterpolymere weisen bevorzugt eine Säurezahl (angegeben in mg KOH/g Polyester) von 10 bis 100, insbesondere von 10 bis 35, und ein Molekulargewicht (Zahlenmittel  $M_n$ ) von 2'000 bis 10'000 auf. Das Verhältnis  $M_w$  (Gewichtsmittel des Molekulargewichts) zu  $M_n$  liegt bei diesen Polyestern im allgemeinen



zwischen 2 und 10. Die Polyester sind zweckmässigerweise bei Raumtemperatur fest und haben bevorzugt eine Glasübergangstemperatur von 35 bis 120°C, vorzugsweise von 40 bis 80°C. Sie sind vorzugsweise Kondensationsprodukte von Polyolen mit Dicarbonsäuren und gegebenenfalls polyfunktionellen Carbonsäuren oder den entsprechenden Carbonsäureanhydriden. Geeignete Polyole sind beispielsweise Ethylenglycol, Diethylenglycol, die Propylenglycole, Butylenglycole, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, Neopentylglycol, Iso-pentylglycol, 1,6-Hexandiol, Glycerin, Hexantriol, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Erythrit, Pentaerythrit, Cyclohexandiol oder 1,4-Dimethylolcyclohexan. Als Dicarbonsäuren geeignet sind z.B. Isophthalsäure, Terephthalsäure, Phthalsäure, Methylphthalsäuren, Tetrahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Methyltetrahydrophthalsäuren, z.B. 4-Methyltetrahydrophthalsäure, Cyclohexandicarbonsäuren, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Suberinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Dodecandicarbonsäure, Fumarsäure, Maleinsäure oder 4,4'-Diphenyldicarbonsäure. Geeignete Tricarbonsäuren sind z.B. aliphatische Tricarbonsäuren bzw. deren Anhydride, wie 1,2,3-Propantricarbonsäure (Tricarballylsäure), aromatische Tricarbonsäuren, wie Trimesinsäure, Trimellitsäure (Benzol-1,2,4-tricarbonsäure) und Hemimellitsäure (Benzol-1,2,3-tricarbonsäure), oder cycloaliphatische Tricarbonsäuren, wie 6-Methyl-cyclohex-4-en-1,2,3-tricarbonsäure. Geeignete Tetracarbonsäuren sind z.B. Pyromellitsäure bzw. Pyromellitsäureanhydrid oder Benzophenon-3,3',4,4'-tetracarbonsäure bzw. Benzophenon-3,3',4,4'-tetracarbonsäureanhydrid.

Häufig basieren kommerziell verfügbare Polyester auf Neopentylglycol und/oder Trimethylolpropan als wesentliche alkoholische Bestandteile sowie auf Adipinsäure und/oder Terephthalsäure und/oder Isophthalsäure und/oder Trimellitsäure als wesentliche Säurekomponenten.

Das Acrylharz für den Einsatz der erfindungsgemässen Mattierungsmittel ist vorzugsweise ein Acrylatpolymer oder ein Methacrylatpolymer, bevorzugt ein Copolymer von einem oder mehreren Acrylsäure- und/oder Methacrylsäureestern, bevorzugt den entsprechenden Alkylestern mit 1 bis 18, insbesondere mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe, mit Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und gegebenenfalls weiteren ethylenisch ungesättigten Comonomeren, z.B. Styrol, und weist z.B. ein Molekulargewicht (Zahlenmittel  $M_n$  aus GPC-

Messung mit Polystyroleichung) von 500 bis 30'000, bevorzugt von 1'000 bis 10'000 auf. Es enthält weiterhin vorzugsweise 0,2 bis 6 Äquivalente freie Carboxylgruppen. Die Glasübergangstemperatur dieser Acrylatpolymere und Methacrylatpolymere liegt vorzugsweise über 20°C und bevorzugt im Bereich von 30°C bis 100°C. Beispiele für geeignete Acrylsäure- und Methacrylsäureestermonomere sind Ethylacrylat, Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, sowie insbesondere (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkylmethacrylate, wie Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat oder Butylmethacrylat. Acrylat- und Methacrylatderivate, die Silangruppen enthalten, können ebenfalls eingesetzt werden. Als ethylenisch ungesättigte Comonomere kommen beispielsweise Acryl- oder Methacrylnitrile sowie Vinylverbindungen in Frage. Bevorzugte Comonomere sind Vinylaromaten, insbesondere Styrol. Die oben genannten Polymere können in bekannter Weise hergestellt werden, z.B. durch Polymerisation der in geeigneten organischen Lösungsmitteln, insbesondere in Toluol oder in Gemischen aus 1-Methoxy-2-propanol, 1-Methoxy-2-propylacetat und Methylisobutylketon (beispielsweise im Gewichtsverhältnis von 70/20/10), gelösten Monomeren in Gegenwart eines geeigneten Initiators, wie z.B. Dicumylperoxid, und eines Kettenübertragungsreagenzes, wie Thioglycolsäure. Sie können auch in Masse polymerisiert werden.

Das härtbare System enthält neben dem oben beschriebenen Bindemittel mindestens eine vernetzend wirkende Epoxidverbindung (Härter). Bevorzugt sind vernetzend wirkende Epoxidverbindungen, welche mindestens zwei 1,2-Epoxidgruppen im Molekül enthalten und auch als Polyepoxidverbindung(en) bezeichnet werden können. Unter den Begriff Epoxidverbindungen sollen für die Zwecke der vorliegenden Anmeldung auch epoxydierte Öle fallen, wobei es sich beispielsweise um die Epoxidierungsprodukte von Sojaöl, Leinöl, Perillaöl, Tungöl, Oiticiaöl, Safloröl, Mohnöl, Hanföl, Baumwollsaamenöl, Sonnenblumenöl, Rapsöl, higholeic Triglyceride, Triglyceride aus Euphorbia-Gewächsen, Erdnussöl, Olivenöl, Olivenkernöl, Mandelöl, Kapoköl, Haselnussöl, Aprikosenkernöl, Bucheckernöl, Lupinenöl, Maisöl, Sesamöl, Traubenkernöl, Lallelantiaöl, Ricinusöl, Heringöl, Sardinienöl, Menhadenöl, Walöl, Tallöl und davon abgeleitete Derivate handeln kann, die dem Fachmann bekannt sind.

In der Regel kann aus den bekannten Epoxidverbindungen eine für den jeweiligen Zweck geeignete Auswahl getroffen werden.

Bei den vernetzend wirkenden Epoxidverbindungen kann es sich z. B. um polymere Epoxidverbindungen, beispielsweise um avancierte Epoxidharze handeln, wie die Umsetzungsprodukte von phenolischen Di- und Polyglycidylethern mit einem stöchiometrischen Unterschuss mindestens einer Verbindung, die zwei mit Epoxidgruppen reaktive funktionelle Gruppen aufweist, z. B. phenolische Hydroxylgruppen oder Carboxylgruppen. Häufig wird z. B. ein Bisphenoldiglycidyletherderivat mit einem Bisphenolderivat avanciert, beispielsweise Bisphenol-A-diglycidylether mit Bisphenol A. Vorzugsweise sind in derartigen härtbaren Gemischen, insbesondere wenn es sich um Lackzusammensetzungen, z. B. Pulverlacke, handelt, das Carboxylgruppen enthaltende Bindemittel und das polymere Epoxidharz insgesamt in einem der Gewichtsverhältnisse  $70 \pm 5$  zu  $30 \pm 5$ ,  $60 \pm 5$  zu  $40 \pm 5$ ,  $50 \pm 5$  zu  $50 \pm 5$ ,  $40 \pm 5$  zu  $60 \pm 5$  oder  $30 \pm 5$  zu  $70 \pm 5$ , enthalten (70/30-, 60/40-, 50/50- Hybridsysteme etc.).

Bevorzugt werden für die vorliegende Erfindung als Epoxidhärter aber Glycidylverbindungen relativ niedrigen Molekulargewichts verwendet, wie solche beispielsweise in EP-A-0 297 030, EP-A-0 356 391, EP-A-0 462 053, EP-A-0 506 617 und EP-A-0 536 085 beschrieben sind. Diese umfassen Verbindungen, die unsubstituierte Glycidylgruppen und/oder mit Methylgruppen substituierte Glycidylgruppen aufweisen. Die Glycidylverbindungen haben zweckmässigerweise ein Molekulargewicht von maximal 1500, vorzugsweise von 200 bis 1200, insbesondere von 200 bis 1000 und können fest oder flüssig sein. Ihr Epoxidgehalt beträgt vorzugsweise mindestens drei Äquivalente pro Kilogramm der Verbindung, vorzugsweise mindestens vier Äquivalente pro Kilogramm und insbesondere mindestens fünf Äquivalente pro Kilogramm. Bevorzugt sind Glycidylverbindungen, die Glycidylether- und/oder Glycidylestergruppen aufweisen. Eine Glycidylverbindung kann dabei auch beide Arten von Glycidylgruppen enthalten, wie z.B. 4-Glycidyloxy-benzoesäureglycidylester. Bevorzugt sind Polyglycidylester mit zwei bis vier Glycidylestergruppen, insbesondere Diglycidylester und/oder Triglycidylester und deren Gemische.

Die bevorzugten Diglycidylester leiten sich vorzugsweise von aromatischen, araliphatischen, cycloaliphatischen, heterocyclischen, heterocyclisch-aliphatischen oder heterocyclisch-



aromatischen Dicarbonsäuren mit 6 bis 20, insbesondere 6 bis 12 Ringkohlenstoffatomen oder von aliphatischen Dicarbonsäuren mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen ab. Verbindungen dieses Typs sind allgemein bekannt und z.B. auch im U.S. Patent US-A-3,859,314 oder in der DE-A-31 26 411 beschrieben. Beispiele für geeignete Dicarbonsäuren sind Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, 2,5-Dimethylphthalsäure, 5-tert.-Butyl-isophthalsäure, Naphtalin-2,6-dicarbonsäure, Naphtalin-1,8-dicarbonsäure, Naphtalin-2,3-dicarbonsäure, Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure, Diphenyl-2,2'-dicarbonsäure, Tetrachlorphthalsäure, 2,5-Dichlorphthalsäure, ortho-, metha- oder para-Phenylendiessigsäure, Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, 2,2,4-Trimethyladipinsäure, 2,4,4-Trimethyladipinsäure, Sebazinsäure, Azelainsäure, Fumarsäure, Maleinsäure und Verbindungen, die durch Anlagerung von Acrylnitril oder Acrylsäureester an Verbindungen mit aktivierbaren Wasserstoffatomen, wie Ketone, Stickstoffverbindungen, Diole oder Dithiole, erhaltbaren Dicarbonsäuren, Tetrahydrophthalsäure, Methyltetrahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Methylhexahydrophthalsäure, Endomethylen-hexahydrophthalsäure, Hexahydroterephthalsäure, Hexahydroisophthalsäure, Thiophen-2,5-dicarbonsäure, Furan-2,5-dicarbonsäure, Furan-3,4-dicarbonsäure, Pyrazin-3,4-dicarbonsäure, unsubstituiertes oder in 5-Stellung alkylsubstituiertes 1,3-Bis-(carboxyethyl)-hydantoin, 1,1-Methylen-bis-[3-(p-glycidyloxycarbonylbenzyl)-5,5-dimethylhydantoin] sowie andere einen oder mehrere Hydantoinringe enthaltende Dicarbonsäureester und N,N'-Bis-(p-glycidyloxy-carbonylbenzoyl)-isophorondiamin.

Besonders bevorzugt Diglycidylester sind Terephthalsäurediglycidylester, Isophthalsäurediglycidylester, 1,4-Hexahydrophthalsäurediglycidylester sowie Oxalsäurediglycidylester, Adipinsäurediglycidylester, Sebazinsäurediglycidylester, Azelainsäurediglycidylester und Bernsteinsäurediglycidylester. Besonders bevorzugte Glycidylester mit mindestens drei Glycidylgruppen pro Molekül sind z. B. Trimellitsäuretriglycidylester, Trimesinsäuretriglycidylester und Pyromellitsäuretetraglycidylester. Weitere bevorzugte Glycidylverbindungen und deren Kombinationen sind beispielsweise in P.-G. Cottis, J.-A. Cotting, FATIPEC Congress (1996), 23<sup>rd</sup> (Vol.B), B216-B231 (ISSN:0430-222), "Solid solutions of glycidyl compounds as TGIC alternatives in polyester powder coatings" beschrieben.

Ganz besonders bevorzugt als Härter ist ein Gemisch einer Diglycidylverbindung und einer Triglycidylverbindung, wie beispielsweise ein Gemisch von Terephthalsäurediglycidylester und Trimellitsäuretriglycidylester oder ein Gemisch der entsprechenden teilweise oder vollständig hydrierten Derivate der genannten Ester, wobei diese Verbindungen vorzugsweise im Gewichtsverhältnis von Diglycidylverbindung zu Triglycidylverbindung von 10:1 bis 1:10, und vorzugsweise etwa 3 : 1 bis 1:1 eingesetzt werden. Weiterhin stellt auch Triglycidylisocyanurat (TGIC) ein erfindungsgemäss als Härter bevorzugtes Epoxidharz dar.

Die Glycidylverbindungen können auch mit Verbindungen gemischt sein, welche Cyclocarbonatgruppen enthalten. Bevorzugt ist insbesondere eine Kombinationen von tris(2-oxo-1,3-dioxolanyl-4-methyl)isocyanurat mit dem genannten Gemisch einer Diglycidylverbindung und einer Triglycidylverbindung.

Hydroxyalkylamide, insbesondere  $\beta$ -Hydroxyalkylamide, können erfindungsgemäss im Gemisch mit Epoxidverbindungen als Härter eingesetzt werden. Hierbei liegt das Hydroxyalkylamid zweckmässigerweise im Vergleich zu den Epoxidverbindungen im Unterschuss vor, z. B. in einem Anteil von weniger als 50, bevorzugt von weniger als 30 Gewichtsprozent, bezogen auf den gesamten Härter der erfindungsgemässen härtbaren Zusammensetzung. Die Verwendung von Hydroxyalkylamide als Härter bzw. Vernetzungsmittel in Pulverlacken auf der Basis von carboxylhaltigen Polymeren, vorzugsweise carboxylterminierten Polyestern und/oder carboxylhaltigen (Meth)acrylatpolymeren ist an sich bekannt. Geeignete Hydroxyalkylamide sind beispielsweise im US-Patent 4,801,680 oder im US-Patent 5,847,057 beschrieben. Bevorzugt sind beispielsweise die Verbindungen Bis(N,N'-di( $\beta$ -Hydroxyethyl)adipamid und Bis(N,N'-di( $\beta$ -Hydroxypropyl)adipamid.

Es kann zweckmässig sein, einen Beschleuniger zuzusetzen, welcher die Vernetzungsreaktion des Härters mit carboxylhaltigen Polymeren katalysiert wenn der Beschleuniger den Mattierungseffekt nicht negativ beeinflusst. Als Beschleuniger für die Vernetzung von Epoxidverbindungen mit den carboxylhaltigen Bindemittelpolymeren sind z. B. übliche phosphorhaltige Beschleuniger geeignet, wie z. B. Ethyltriphenylphosphoniumbromid.

Bestimmte Beschleuniger, z. B. manche stickstoffhaltigen Verbindungen, können einen negativen Effekt auf die Mattierung der härtbaren Zusammensetzung ausüben. In diesem Zusammenhang sollte sich der Fachmann vor Augen halten, dass manche kommerziell vertriebene carboxylgruppenhaltige Bindemittel und Epoxidverbindungen bereits einen Anteil an Beschleunigerverbindungen enthalten und daher für die Zwecke der vorliegenden Erfindung weniger geeignet sein können, wenn es sich um einen ungeeigneten Typ von Beschleuniger handelt. Das Bindemittel oder der Härter sollten in diesem Fall gegen entsprechende nichtbeschleunigte Komponenten ausgetauscht werden sollten. Der Beschleuniger bzw. Katalysator oder ein Katalysatorgemisch wird zweckmässigerweise in einer Menge von etwa 0,1 bis 10, insbesondere von 0,5 bis 5 und insbesondere etwa 0.4 Gewichtsprozent, berechnet auf das Gesamtgewicht der härtbaren Zusammensetzung zugesetzt.

Überraschenderweise wurde auch festgestellt, dass bei Verwendung der erfindungsgemässen Mattierungsmittelssysteme ohnehin auf den Zusatz eines Beschleunigers weitgehend oder gänzlich verzichtet werden, da das erfindungsgemässe Mattierungsmittel selbst in der Regel bereits genügend beschleunigend wirkt. Der Zusatz eines Beschleunigers ist deshalb rein fakultativ und vorwiegend eine Frage der Systemoptimierung, was für den Fachmann problemlos ist.

Besonders bevorzugte ist ein erfindungsgemässes Mattierungsmittel in Form einer festen mattierend wirkenden Mischung, welches für die Mattierung der genannten thermisch härtbare Systeme, insbesondere für die Herstellung von matten Pulverlackoberflächen, geeignet ist und welches dadurch gekennzeichnet ist, dass dieses Mattierungsmittel mindestens die folgenden Bestandteile enthält:

- (a) ein Zinksalz oder einen Zinkkomplex einer organischen Verbindung, vorzugsweise ein Zinksalz von Mercaptobenzothiazol, sowie
- (b) ein Polymerisationsprodukt von Monomeren, wobei die Monomere Epoxidgruppen enthaltende Monomere umfassen und der Epoxidgehalt des Polymerisationsprodukts 1 bis 8 Äquivalente Epoxidgruppen pro Kilogramm beträgt, vorzugsweise ein

- entsprechendes Glycidyl(meth)acrylatpolymer oder -copolymer mit einem Molekulargewicht (Mw) vorzugsweise im Bereich von 2000 bis 15000 und
- (c) gegebenenfalls ein Polyolefinwachs, vorzugsweise ein Polyethylenwachs mit einem Schmelzbereich von 50°C, insbesondere von 90°C, bis 120°C (gemessen mit DSC bei einer Aufheizrate von 5°C/min), wobei
- insgesamt das Verhältnis der Epoxidäquivalente der Komponente (b) zu Metall-äquivalenten der Komponente (a) 3,5 bis 30 beträgt.

Die härtbaren Zusammensetzungen, welche ein erfindungsgemässes Mattierungsmittel enthalten, können weitere übliche Zusatzstoffe enthalten, wie beispielsweise Füllstoffe, vorzugsweise Kieselsäure, Talk, Glimmer und/oder Kreide, insbesondere Aerosil, Lichtschutzmittel, Farbstoffe, Pigmente, z.B. Titandioxid, Entgasungsmittel, z.B. Benzoin, Haftmittel, Thixotropiermittel und/oder Verlaufsmittel. Die erfindungsgemässen härtbaren Zusammensetzungen können auch ein geeignetes inertes Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch enthalten, z.B. ein Xylol, Butylacetat, Isobutanol, 1-Methoxy-2-propanol, 1-Methoxy-2-propylacetat oder Methylisobutylketon (MIBK).

Die härtbaren Zusammensetzungen, welche ein erfindungsgemässes Mattierungsmittel enthalten, können auf den für härtbare Epoxidharzzusammensetzungen üblichen Gebieten der Technik eingesetzt werden, insbesondere für Lacke, vorzugsweise für Pulverlacke. Pulverlacke können durch einfaches Mischen der Bestandteile, z.B. in einer Kugelmühle, hergestellt werden. Eine andere und mehr bevorzugte Möglichkeit besteht darin, dass man die Bestandteile zusammen aufschmilzt, vermischt und homogenisiert, vorzugsweise in einem Extruder, wie z.B. einem Buss-Kokneter, die Masse abkühlt und zerkleinert. Die Pulverlackmischungen weisen vorzugsweise eine mittlere Partikelgrösse im Bereich von 0,015µm bis 500 µm, insbesondere von 5µm bis 100 µm, auf.

Die Pulverlacke werden je nach Applikation in an sich bekannter Weise auf den zu beschichtenden Gegenstand aufgebracht und bei einer Temperatur von mindestens 100°C, vorzugsweise 150°C bis 250°C, gehärtet. Für die Härtung sind im allgemeinen etwa 5 bis 60 Minuten erforderlich. Zur Beschichtung geeignet sind alle Materialien, die bei den zur

Härtung erforderlichen Temperaturen stabil sind, insbesondere Metalle und Keramik. Insbesondere bei Verwendung von Polyestern, die zu 50 Gew.-%, insbesondere zu 90 Gew.-% und mehr, aus Neopentandiol und aromatischen oder cycloaliphatischen Dicarbonsäuren, insbesondere Terephthalsäure, als Baueinheiten bestehen und z.B. als Crylcoat®-Typen (UCB) oder unter Bezeichnungen wie Uralac® (DSM), Alftalat® (Vianova) oder Grilesta® (EMS) im Handel sind, werden Pulverlacke erhalten, die witterungsstabile, für Aussenanstriche geeignete und besonders flexible Beschichtungen ergeben, was sowohl für plötzliche als auch für andauernde mechanische Belastung zutrifft.

### Beispiele

Allgemeine Bemerkungen zu den Beispielen 1 bis 3

Die radikalische Polymerisation von monomeren Glycidylmethacrylat (GMA) wird mit  $\alpha, \alpha'$ -Azo-isobutyronitril (AIBN) als Polymerisationsinitiator und, in Beispiel 1 zusätzlich mit Allylglycidylether durchgeführt. Durch die Wahl der Initiatormenge, gegebenenfalls der Menge Allylglycidylether, und der Polymerisationstemperatur erreicht man das gewünschte relativ niedrige Molekulargewicht ( $M_w$  resp.  $M_n$ ). Bei dem hier verwendeten Polymerisationsverfahren wird eine Hauptmenge der Monomermischung (90%), die gesamte Initiatormenge und eine Teilmenge des Lösungsmittels innerhalb von 2 Stunden zu einer Vorlage im Reaktor, bestehend aus der restlichen Monomermischung (10%) und dem Rest des Lösungsmittels, zudosiert. Dies erlaubt eine gute Kontrolle der Polymerisationsexothermie und trägt zur reproduzierbaren Einstellung des Molekulargewichts bei. Natürlich sind viele Varianten der Reaktionsführung möglich, wobei der Fachmann leicht die geeigneten Bedingungen bestimmen kann.

### Beispiel 1

Herstellung eines Glycidylmethacrylats (GMA)-Homopolymeren mit tiefem  $M_n$  unter Verwendung von Allylglycidylether

Die Polymerisationsapparatur besteht aus einem beheizbaren 3000 ml Doppelmantelreaktor ausgerüstet mit Rührer, Rückflusskühler, Thermometer, Stickstoff-Inertisierung, Dosiervorlage und Dosierpumpe (Schlauchquetschpumpe "Masterflex"). Eine Monomermischung bestehend aus 1300.5 g Methacrylsäure-glycidylester und 144.5 g Allylglycidylether wird

hergestellt. Der Reaktor wird mit 144.5 g dieser Monomermischung und 867.0 g Methoxypropylacetat (MPA, Lösungsmittel) beschickt. Die Dosiervorlage wird mit der restlichen Monomermischung (1300.5 g), 96.5 g MPA und 72.25 g AIBN gefüllt, wobei das AIBN homogen gelöst ist. Man inertisiert die gesamte Apparatur (inklusive Dosiervorlage) mit Stickstoff, heizt den Reaktor auf 100°C Innentemperatur (Manteltemperatur 105°C) und beginnt dann mit der Zudosierung. Die Dosiergeschwindigkeit wird so gewählt, dass die Dosierzeit etwa 2 Stunden beträgt. Die Rührgeschwindigkeit beträgt 100 U/min. Nach der Dosierung wird noch während 2 Stunden bei 100°C unter Stickstoff nachpolymerisiert. Die viskose Lösung wird in Hexan gefällt und das Lösungsmittel abdekantiert. Den schmierigen Rückstand löst man in Aceton und füllt in Wasser. Der Fällungsrückstand wird nochmals aus Aceton/Wasser umgefällt. Das feste Polymer wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Es verbleiben 1200.0 g pulverförmiges, farbloses Polymer, das folgende analytische Daten aufweist:

$T_g$  (mit DSC gemessen) : 31°C

GPC (Polystyroleichung):  $M_w = 7147$ ;  $M_n = 2986$

Epoxidgehalt, titrimetrisch: 6.44 Äquivalente/kg

## Beispiel 2

Herstellung eines GMA-Homopolymeren mit tiefem  $M_n$  ohne Allylglycidylether

Die Polymerisationsapparatur besteht aus einem 1 Liter-Planschliffkolben versehen mit einem Ankerrührer mit Rührmotor, Rückflusskühler, Thermofühler, Stickstoff-Inertisierung, zwei Dosiervorlagen und zwei Dosierpumpen (Schlauchquetschpumpe "Masterflex"). Der Planschliffkolben wird mit einer Lösung von 24 g Methacrylsäure-glycidylester (GMA) in 144g 1-Methoxy-2-propanol (MP) beschickt. Eine Lösung von 12g AIBN in 240g MP wird vorbereitet, filtriert und zur ersten Dosiervorlage zugegeben. Die zweite Dosiervorlage wird mit 216g GMA gefüllt. Man inertisiert die gesamte Apparatur (inklusive Dosiervorlagen) mit Stickstoff, heizt den Reaktionskolben auf 100°C Innentemperatur (Manteltemperatur: 105°C). Bei Erreichen von 80°C Innentemperatur beginnt man unter Rühren mit der Zudosierung der AIBN-Lösung und von GMA aus beiden Dosiervorlagen mit je einer Dosiergeschwindigkeit von 2 ml/min. Die gesamte Reaktionszeit beträgt 4 Stunden. Die viskose Lösung wird in 5 Liter deionisiertem Wasser, welches auf 5 °C gekühlt wurde, gefällt,

abfiltriert und mit 1 Liter deionisiertem Wasser nachgewaschen. Das feste Polymer wird im Vakuum bei 35°C getrocknet. Es verbleiben 233 g pulverförmiges, farbloses Polymer, das folgende analytische Daten aufweist:

$T_g$  (mit DSC gemessen) : 60°C

GPC (Polystyroleichung):  $M_w = 10000$ ;  $M_n = 3423$

Epoxidgehalt, titrimetrisch: 6.98 Äquivalente /kg

### Beispiel 3

Herstellung eines GMA-Homopolymeren mit tiefem  $M_n$  ohne Allylglycidylether

Der analog zu Beispiel 2 ausgerüstete Planschliffkolben wird mit einer Lösung von 15 g Methacrylsäure-glycidylester (GMA) in 100g 1-Methoxy-2-propanol (MP) beschickt. Eine Lösung von 9g AIBN in 10g Propylenglykol-monomethylether-acetat wird vorbereitet, filtriert und zur ersten Dosiervorlage zugegeben. Die zweite Dosiervorlage wird mit 135g GMA gefüllt. Man inertisiert die gesamte Apparatur (inklusive Dosiervorlagen) mit Stickstoff, heizt den Reaktionskolben auf 110°C Innentemperatur (Manteltemperatur: 115°C). Bei Erreichen von 90°C Innentemperatur beginnt man unter Rühren mit der Zudosierung der AIBN-Lösung und von GMA aus beiden Dosiervorlagen mit je einer Dosiergeschwindigkeit von 3 ml/min. Die gesamte Reaktionszeit beträgt 3 Stunden. Die viskose Lösung wird in 3.5 Liter deionisiertem Wasser, welches auf 5 °C gekühlt wurde, gefällt, abfiltriert und mit 0.8 Liter deionisiertem Wasser nachgewaschen. Das feste Polymer wird im Vakuum bei 35°C getrocknet. Es verbleiben 146 g pulverförmiges, farbloses Polymer, das folgende analytische Daten aufweist:

$T_g$  (mit DSC gemessen) : 46°C

GPC (Polystyroleichung):  $M_w = 5830$ ;  $M_n = 2862$

Epoxidgehalt, titrimetrisch: 6.81 Äquivalente /kg

### Beispiel 4

Herstellung einer Mischung aus Vestowax H2, Zinksalz von Mercaptobenzothiazol und GMA-Homopolymer aus Beispiel 1

70g GMA-Homopolymer aus Beispiel 1, 13g Mercaptobenzothiazol Zinksalz und 28g Vestowax H2® werden innig gemischt und bei 80°C in einem Zweischneckenextruder

(Prism TSE 16 PC) homogenisiert (einmalige Extrusion). Das abgekühlte Extrudat wird gebrochen und dann gemahlen (Retsch ZM 1000 Ultrazentrifugalmühle). Das erhaltene feine Pulver wird durch einen Standard Sieb mit Maschenweite  $< 100 \mu\text{m}$  gesiebt.

#### Beispiel 5

Herstellung einer Mischung aus Vestowax H2, Zinksalz von Mercaptobenzothiazol und GMA-Homopolymer aus Beispiel 2

Gemäss dem in Beispiel 4 angegebenen Verfahren homogenisiert man 70g GMA-Homopolymer aus Beispiel 2, 13g Mercaptobenzothiazol Zinksalz und 28g Vestowax.

#### Beispiel 6

Applikation der in den Beispielen 4 und 5 hergestellten Mattierungsmittel

Die in den Tabellen 1, 3 und 5 angegebenen Stoffe werden jeweils in den angegebenen Mengen vermischt und bei  $90^{\circ}\text{C}$  in einem Zweischnellenextruder (Prism TSE 16 PC) homogenisiert. Das abgekühlte Extrudat wird gebrochen und dann gemahlen (Retsch ZM 1000 Ultrazentrifugalmühle). Das erhaltene feine Pulver wird durch einen Standard Sieb mit Maschenweite  $< 100 \mu\text{m}$  gesiebt. Die Gelierzeit wird gemäss ISO-Norm 8130 gemessen. Der Pulverlack wird elektrostatisch auf Prüfbleche (Q-Panel) aufgesprüht. Einbrennbedingungen, Schichtdicken und Resultate sind in den Tabelle 2, 4 und 6 angegeben.



**Tabelle 1 (Vergleichsbeispiele)**

Formulierung enthaltend einen carboxylterminierten Polyester sowie Diglycidylterephthalat (DGT) und Trimellitsäuretriglycidylester (TML) (DGT : TML = 3 : 1). Anwendung der Mischungen aus den Beispielen 4 und 5 (Beispiele A, B und C). Wachsgehalt der Mischungen: 25 Gew.-%.

	Ref.1	Ref.2	Ref.3	Ref.4	Ref.5	A	B	C
	Gewichtsteile in Gramm							
Polyester, Alftalat® 9952	93	93	93	93	93	93	93	93
DGT/TML 1:3	7	7	7	7	7	7	6.2	7
Modarez MFP-V-P	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1
Benzoin	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Härtungsbeschleuniger DT 3126	0,9			0,9				
TiO <sub>2</sub> (Kronos 2310)	51,7	51,7	51,7	51,7	51,7	51,7	51,7	51,7
Mercaptobenzothiazol Zinksalz		0,8			0,8			
Poly-GMA aus Beispiel 1			3,8					
Vestowax H2				5,3	5,2			
Mischung Beispiel 4						6	6	
Mischung Beispiel 5								6
Gelierzzeit 180 °C (s)	255	180	85	215	180	55	55	65

Alftalat® 9952 Polyester von VIANOVA Resins, Säurezahl: 23-29 Tg > 63°C.

Modarez MFP-V-P = Verlaufadditiv der Firma Protex-Chemie, Basel auf Basis von Polyacrylaten

Beschleuniger DT 3126 = Masterbatch bestehend aus einem Polyester und einer Tetraalkylammoniumverbindung

Extruder	Prism Twin Screw
Temperatur	T=90°C
Rpm	250
Mühle	Retsch ZM 1000, 1mm
Sieb	100 µm

**Tabelle 2**

	Ref.1	Ref.2	Ref.3	Ref.4	Ref.5	A	B	C
Schichtdicke (µm)	65	55	65	71	60	65	60	60
Einbrennen	200°C 15min	200°C 15min	200°C 15min	200°C 15min	200°C 15min	200°C 15min	200°C 15min	200°C 15min
20°	88	75	84	44	24	23	18	20
Glanz (Winkel) 60°	95	92	93	68	55	67	61	64
Gelbwert (gemäss DIN 6167)	2,1	-0,2	0,2	1,4	0,5	0,5	0,4	0,1
Erichsen-Tiefung* (mm)	>10	>10	10.7	>10	7	>10	>10	>10
Schlagverformung	>160	<20	>80	>160	<20	>160	>160	>160
Acetontest***, 1 min	3	5	3	3	4	2-3	2-3	3

\* Erichsen-Tiefung (Erichsen-Indentation) DIN 53 156

\*\* Schlagverformung rückseitig (reverse impact) (kg.cm)

\*\*\* Acetontest, Wertung: 0 (null) = Film ist nach 1 Minute Versuchsdauer intakt; Wertung 5 = Film ist nach einer Minute Versuchsdauer bis zum Untergrund angequollen  
Substrat für alle Lacke: Q-Panel

**Tabelle 3** (Formulierungen mit TGIC. Vergleich mit Mischung aus Beispiel 4)

	Ref. 6	D
	Gewichtsteile in Gramm	
Polyester, Uralac® P2400	93	93
Triglycidylisocyanurat (TGIC)	7	7
Modarez MFP-V-P	1	1
Benzoin	0.2	0.2
TiO <sub>2</sub> (Kronos 2310)	50	50
Mercaptobenzothiazol	0,5	
Vestowax H2	3	
Mischung Beispiel 4		3.5
Gelierzeit 180 °C (s)	125	50

Uralac® P2400 Polyester von DSM Resins, Säurezahl 32-38; Tg 62°C.

Extruder	Prism Twin Screw
Temperatur	T=90°C
Rpm	250
Mühle	Retsch ZM 1000, 1mm
Sieb	100 µm

**Tabelle 4**

	Ref. 6	D
Schichtdicke (µm)	60	60
Einbrennen	200°C 15min	200°C 15min
20°	30	21
Glanz (Winkel) 60°	70	67
Gelbwert (gemäss DIN 6167)	0.4	-0.2
Erichsen-Tiefung* (mm)	>10	>10
Schlagverformung** (kg.cm)	>160	>160
Acetontest***, 1 min *	2	2

\*, \*\*, \*\*\*, Erklärung siehe Tabelle 2

**Beispiel 7**

**Tabelle 5**

Wachsfreie semi-matte Formulierungen enthaltend einen carboxylterminierten Polyester sowie Diglycidylthepththalat (DGT) und Trimellitsäuretriglycidylester (TML)  
(DGT : TML = 3 : 1).

	E	F	G	H	Ref. 7
	Gewichtsteile in Gramm				
Polyester, Alftalat® 9952	93	93	93	93	93
DGT/TML 3:1	7	7	7	7	7
Modarez MFP-V-P	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1
Benzoin	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
TiO <sub>2</sub> (Kronos 2310)	51.7		51.7	51.7	51.7
TiO <sub>2</sub> (Kronos 2160)		51.7			
Mercaptobenzothiazol Zinksalz	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
Poly-GMA aus Bsp. 3 (Epoxidzahl 6.81 eq/Kg)	3.8	3.8			
Almatex PD 7690 (Epoxidzahl 2.02 eq/Kg)			3.8		
Almatex PD 6300 (Epoxidzahl 1.93 eq/Kg)				3.8	
Almatex PD 6200 (Epoxidzahl 1.42 eq/Kg)					3.8
Gelierzzeit 180 °C (s)	115	95	175	125	>900

Das Mattierungsmittel gemäss dem Referenzbeispiel Ref.7 weist insgesamt ein Verhältnis von Epoxidäquivalente der Komponente (b) zu Metall-äquivalenten der Komponente (a) von 3,1 auf.

Almatex PD 7690, Almatex PD 6300, Almatex PD 6200 sind Copolymere von Glycidyl(meth)acrylat und nicht epoxidhaltigen Monomeren (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.)

Extruder	Prism Twin Screw
Temperatur	T=90°C
Rpm	250
Mühle	Retsch ZM 1000, 1mm
Sieb	100 µm

**Tabelle 6**

	E	F	G	H	Ref. 7
Schichtdicke (µm)	76	77	66	66	65
Einbrennen	200°C 15min	200°C 15min	200°C 15min	200°C 15min	200°C 15min
20°	28	25	27	27	91
Glanz (Winkel) 60°	67	69	73	72	95
Gelbwert (gemäss DIN 6167)	1,6	1,3	2,2	0,6	-0,3
Erichsen Tiefung* (mm)	>10	>10	>10	>10	<1
Schlagverformung** (kg.cm)	140	>160	>160	>160	<5
Acetontest***, 1 min	2	2	3	3	3

\*, \*\*, \*\*\*, Erklärung siehe Tabelle 2

### Patentansprüche

1. Mattierungsmittel für thermisch härtbare Systeme, insbesondere für Pulverlacke, dadurch gekennzeichnet, dass das Mattierungsmittel mindestens die folgenden Bestandteile enthält:

- (a) ein Metallsalz oder einen Metallkomplex einer organischen Verbindung, wobei das Metall aus der Gruppe Magnesium, Kalzium, Strontium, Barium, Zink, Aluminium, Zinn und Antimon ausgewählt ist, sowie
- (b) ein Polymerisationsprodukt von Monomeren, wobei die Monomere Epoxidgruppen enthaltende Monomere umfassen und der Epoxidgehalt des Polymerisationsprodukts 1 bis 8 Äquivalente Epoxidgruppen pro Kilogramm beträgt, und insgesamt das Verhältnis der Epoxidäquivalente der Komponente (b) zu Metall-äquivalenten der Komponente (a) mindestens 3,5 beträgt.

2. Mattierungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis der Epoxidäquivalente der Komponente (b) zu Metalläquivalenten der Komponente (a) 3,5 bis 30 beträgt.

3. Mattierungsmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Metall ausgewählt ist aus der Gruppe Magnesium, Kalzium, Aluminium und Zink, und es sich vorzugsweise um Zink handelt.

4. Mattierungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Metallsalz oder der Metallkomplex ein Salz oder ein Komplex einer Carbonsäure, bevorzugt einer Mono- oder Dicarbonsäure, oder einer dimeren oder oligomeren, ungesättigten Fettsäure darstellt.

5. Mattierungsmittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Metallsalz und/oder der Metallkomplex ein Aluminium- oder Magnesiumstearat, Aluminium- oder Zink-Acetylacetonat, Zink-Methacrylat oder Zink-Arachinat, Zink-Pentachlorthiophenolat oder Zink-2-Benzthiazolthiolat, vorzugsweise Zink-2-Benzthiazolthiolat, darstellt.

6. Mattierungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (b) ein Glycidyl(meth)acrylathomopolymer oder ein Glycidyl(meth)acrylat-copolymer, gegebenenfalls mit unterschiedlichen Molekülmassen und auf Basis unterschiedlicher Comonomeren, oder ein Gemisch solcher Verbindungen umfasst.

7. Mattierungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (b) eines oder mehrere Glycidylestergruppen und gegebenenfalls Glycidylethergruppen enthaltende Polymere mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht ( $M_w$  = Gewichtsmittel aus GPC-Messung mit Polystyroleichung) von 1000 bis 30000 umfasst.

8. Mattierungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (b) eines oder mehrere Polyglycidyl(meth)acrylatpolymere oder -copolymere mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht ( $M_w$ ) im Bereich von 1000 bis 30000, vorzugsweise von 2000 bis 15000, umfasst.

9. Mattierungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente (b) Polymere umfasst, die eine Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ; bestimmt mit DSC bei einer Heizrate von 5°C/min) im Bereich von 20°C bis 120°C, vorzugsweise im Bereich von 40°C bis 100°C, aufweisen.

10. Mattierungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis der Epoxidäquivalente der Komponente (b) zu den Metalläquivalenten der Komponente (a) im Bereich von 4 bis 20 liegt.

11. Mattierungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich  
(c) ein natürliches oder synthetisches Wachs oder eine wachsartige Substanz enthält.

12. Mattierungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass dieses weitere übliche Zusatzstoffe enthält, vorzugsweise Füllstoffe, Lichtschutzmittel, Farbstoffe, Pigmente, Entgasungsmittel, Haftmittel, Thixotropiermittel und Verlaufsmittel.

13. Mattierungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass dieses in einer mittleren Korngrössenverteilung im Bereich von 0,015  $\mu\text{m}$  bis 1000  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise von 5  $\mu\text{m}$  bis 500  $\mu\text{m}$  vorliegt.

14. Mattierungsmittel nach einem der Ansprüche 1-13 in Form einer festen Mischung, dadurch gekennzeichnet, dass dieses mindestens die folgenden Bestandteile enthält:

- (a) ein Zinksalz oder einen Zinkkomplex einer organischen Verbindung, vorzugsweise ein Zinksalz von Mercaptobenzothiazol, sowie
- (b) ein Polymerisationsprodukt von Monomeren, wobei die Monomere Epoxidgruppen enthaltende Monomere umfassen und der Epoxidgehalt des Polymerisationsprodukts 1 bis 8 Äquivalente Epoxidgruppen pro Kilogramm beträgt, vorzugsweise ein entsprechendes Glycidyl(meth)acrylatpolymer oder -copolymer mit einem Molekulargewicht ( $M_w$ ) vorzugsweise im Bereich von 2000 bis 15000 und
- (c) gegebenenfalls ein Polyolefinwachs, vorzugsweise ein Polyethylenwachs mit einem Schmelzbereich von 50°C bis 120°C (gemessen mit DSC bei einer Aufheizrate von 5°C/min), wobei

insgesamt das Verhältnis der Epoxidäquivalente der Komponente (b) zu Metall-äquivalenten der Komponente (a) 3,5 bis 30 beträgt.

15. Verwendung eines Mattierungsmittels gemäss einem der Ansprüche 1 bis 14 in thermisch härtbaren Systemen, insbesondere in Lacken, vorzugsweise in Pulverlacken, welche mindestens ein carboxylhaltiges Polymer, vorzugsweise einen carboxylterminierten Polyester und/oder ein carboxylhaltiges (Meth)acrylatpolymer, als Bindemittel, sowie mindestens eine Epoxidgruppen enthaltende Verbindung oder ein Gemisch einer Epoxidgruppen enthaltenden Verbindung und einer Hydroxyalkylamidverbindung als Härter bzw. Vernetzungsmittel und gegebenenfalls einen Beschleuniger für die Ver-

netzungsreaktion des Härters mit dem carboxylhaltigen Polymeren sowie an sich übliche weitere Additive enthalten.

16. Verwendung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass man das Mattierungsmittel in einer Menge von bis zu 20 Gew.-%, vorzugsweise in einer Menge von 1 bis 10 Gew.-% zusetzt, bezogen auf das Gesamtgewicht von Bindemittel und Härter in dem thermisch härtbaren System.

17. Verwendung nach einem der Ansprüche 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Epoxidgruppen enthaltende Verbindung ein Gemisch einer Diglycidylverbindung und einer Triglycidylverbindung, vorzugsweise ein Gemisch von Terephthalsäurediglycidylester und Trimellitsäuretriglycidylester, wobei diese Verbindungen vorzugsweise im Gewichtsverhältnis Diglycidylverbindung:Triglycidylverbindung von 10:1 bis 1:10, und vorzugsweise etwa 3:1 vorliegen oder Triglycidylisocyanurat (TGIC) darstellt.

18. Thermisch härtbare Systeme, insbesondere Lacke, vorzugsweise Pulverlacke, welche mindestens ein carboxylhaltiges Polymer, vorzugsweise einen carboxylterminierten Polyester und/oder ein carboxylhaltiges (Meth)acrylat, sowie mindestens eine Epoxidgruppen enthaltende Verbindung oder ein Gemisch einer Epoxidgruppen enthaltenden Verbindung und einer Hydroxyalkylamidverbindung als Härter bzw. Vernetzungsmittel und gegebenenfalls einen Beschleuniger für die Vernetzungsreaktion des Härters mit dem carboxylhaltigen Polymeren sowie an sich übliche weitere Additive enthalten, dadurch gekennzeichnet, dass diese ein Mattierungsmittel gemäss einem der Ansprüche 1 bis 14 enthalten.

19. Ausgehärtetes System nach Anspruch 18.



Zusammenfassung:

Mattierungsmittel für thermisch härtbare Systeme, insbesondere für Pulverlacke, dadurch gekennzeichnet, dass das Mattierungsmittel mindestens die folgenden Bestandteile enthält:

- (a) ein Metallsalz oder einen Metallkomplex einer organischen Verbindung, wobei das Metall aus der Gruppe Magnesium, Kalzium, Strontium, Barium, Zink, Aluminium, Zinn und Antimon ausgewählt ist, sowie
- (b) ein Polymerisationsprodukt von Monomeren, wobei die Monomere Epoxidgruppen enthaltende Monomere umfassen und der Epoxidgehalt des Polymerisationsprodukts 1 bis 8 Äquivalente Epoxidgruppen pro Kilogramm beträgt, und insgesamt das Verhältnis der Epoxidäquivalente der Komponente (b) zu Metall-äquivalenten der Komponente (a) mindestens 3,5 beträgt.

